

(11) Patent Kokai No. : Hei 5[1993]-194923
(12) Patent Kokai Publication (A)
(19) Japanese Patent Office (JP)
(21) Patent Application No. : Hei 4[1992]-
(22) Patent Application Date : January 29,
(31) Priority Right Declaration No. :
Patent Application No. Hei 3[1991]-107
(32) Priority Date : January 31, 1991
(33) Priority Right Country : Japan (JP)
(31) Priority Right Declaration No. :
Patent Application No. Hei 3[1991]-867
(32) Priority Date : April 18, 1991
(33) Priority Right Country: Japan (JP)
(31) Priority Right Declaration No.:
Patent Application No. Hei 3[1991]-224
(32) Priority Date : September 4, 1991
(33) Priority Right Country: Japan (J),
(31) Priority Right Declaration No. :
Patent Application No. Hei 3[1991]-302
(32) Priority Date: November 18, 1991
(33) Priority Right Country: Japan (JP),
(43) Patent Kokai Publication Date : August

(51) Int. Cl. 5 ID Codes Sequence Nos. for
C 09 J 123/023 JBW 7107-4J
B 32 B 7/06 7188-4F
27/00 M 7717-4F
C 09 J 7/02 JKE 6770-4J
JLF 6770-4J
C 09 J 153/02 JDJ 7142-4J

No. of Inventions : 6 (Total 11 pages in Jap)

Examination Request : Not requested

(54) [Title of the invention]

Pressure-sensitive adhesive composition and pressure-sensitive adhesive tapes or sheets using this, or surface protective film;

(57) [Abstract]

[Purpose]

It offers pressure-sensitive adhesive composition and pressure-sensitive adhesive tapes or sheets using this, or surface protective film which display good releasability on coiled forms of given pressure-sensitive tapes or sheets, or surface protective film to show good rewinding property, that is to say, extendibility without use of mold-release agent to maintain good releasability over long period of time without ill affect on qualities.

[Constitution]

Composition comprises 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B (however, in this formula, A shows styrene group polymer block; B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block given through addition of hydrogen to these), 10 to 200 parts by weight tackifier resin, and 10 to 200 parts by weight polyolefin resin (this composition may further contain 0.01 to 5 parts by weight polyethylene imine to which higher alkyl group is induced, or 5 to 100 parts by weight liquid rubber).

(71) Applicant 000002174

Sekisui Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha
4-4, 2-chome, Nishi Tenma, Kita-ku, Osaka-shi,
Osaka-fu

(72) Inventors

Masahiko Goto
3535 Kurohama, Oaza, Hasuda-shi, Saitama-ken

Shigehisa Kobayashi
411-1, Reiha, Oaza, Kasu-shi, Saitama-ken

Kazuhiro Kawabata
2-6-16, Kamisoshitani, Setagaya-ku, Tokyo

Amendments: There are no amendments to this patent.

[note: All names, addresses, company names, and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified with numeral prefix or general plurality suffix. translator's note]

[Claims]

[Claim item 1]

A pressure-sensitive adhesive composition contains 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B. (however, in these formula, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to which these blocks hydrogen is added), 10 to 200 parts by weight tackifier resin, and 10 to 200 parts by weight polyolefin resin.

[Claim item 2]

The pressure-sensitive adhesive composition according to the claim item 1, wherein it further contains 0.01 to 5 parts by weight polyethylene imine with induced higher alkyl group.

[Claim item 3]

The pressure-sensitive adhesive composition according to the claim item 1 or 2, wherein it further contains 5 to 100 parts by weight liquid rubber.

[Claim item 4]

The pressure-sensitive adhesive composition according to any claim item 1 through 3, wherein polyolefin resin being polyethylene or ethylene-alpha olefin copolymer with less than 1.0 weight % low molecular weight portion extracted by n-pentane.

[Claim item 5]

Pressure-sensitive adhesive tape or sheet of which one plane of substrate, pressure-sensitive adhesive layers comprising pressure-sensitive adhesive composition of claim items 1,2,3, or 4 is formed.

[Claim item 6]

A surface protective film of which one plane of substrate film made of polyolefin, pressure-sensitive adhesive layer made of pressure-sensitive adhesive composition of claim items 1,2,3, or 4 is formed.

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Field of industrial application]

This invention relates to a pressure-sensitive adhesive composition; and in further detail, it relates to the pressure-sensitive adhesive composition that shows good releasability on given coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective film, and shows good rewinding property, that is to say, extendibility without use of release agent, and maintains good release force over long period of time while showing lighter pressure-sensitive adhesive force during high speed peeling than that of during low speed peeling. This invention also relates to pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective sheets given by using above-explained pressure-sensitive adhesive composition.

[0002]

[Prior art]

The block copolymer shown with general formula A-B-A (in the formula, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added) is known as a thermoplastic elastomer suited as pressure-sensitive adhesive agent (for instance, make reference to "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", vol. 2, 1989).

[0003]

According to the Japanese Patent Application Kokoku Sho 58[1983]-13594 disclosure, pressure-sensitive hot melt-type pressure-sensitive adhesive composition containing prescribed rate of block copolymer shown with general formula A-B-A (in the formula, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added), tackifier resin, and extending oil is disclosed; and this composition is described as a pressure-sensitive adhesive agent showing significantly good heat resistance and good electrical characteristics.

[0004]

In addition, according to the Japanese Patent Application Kokai Hei 1[1989]-129085 disclosure, surface protective film using pressure-sensitive adhesive agent comprising block copolymer shown with general formula A-B-A (in the formula, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added), tackifier resin, and polyethylene with induced higher alkyl group is disclosed.

[0005]

[Subjects solved by the invention]

As product formats of pressure-sensitive adhesive tapes, coiled goods prepared by coiling these pressure-sensitive adhesive layer inside are generally used. According to such type of coiled goods, pressure-sensitive adhesive layer of outside substrate and back plane of inside substrate are closely adhered with fairly strong adhesive force; and when rewinding pressure-sensitive adhesive tape from coiled goods when using this, it is difficult to peel this.

[0006]

And therefore, in order to provide easy rewinding without causing layer cracks of substrate or migration or blocking of pressure-sensitive adhesive agent to inside substrate back plane when rewinding pressure-sensitive adhesive tape from coiled goods, so-called mold-release treatment is generally applied to back plane of substrate. As this mold-release treatment, a method to coat mold-release agent on back plane of substrate beforehand is generally practiced.

[0007]

However, it is very difficult to provide conflicting characteristics of firm adhesion to back plane of substrate and appropriate peeling property to pressure-sensitive adhesive layer as properties of mold-release agent. And therefore, it is necessary to use special mold-release agent or to provide countermeasures such as priming back plane of substrate or providing corona discharge treatment to back plane of substrate. In addition, as mold-release agent, straight chain alkyl group containing polymers (for instance, polyvinyl ester allyl carbamate), silicone group polymer, or perfluoro group polymer are used.

[0008]

However, according to this method that uses mold-release agent, material cost increases by the portion of mold-release agent, and in addition, as it requires complex mold-release agent coating process, production cost increases, and furthermore, given pressure-sensitive adhesive tape coiled goods show problems from the standpoint of quality as it invites decline in pressure-sensitive adhesive force through migration of mold-release agent to pressure-sensitive adhesive layer.

[0009]

The pressure-sensitive adhesive tape coiled goods using pressure-sensitive adhesive composition disclosed in the Japanese Patent Applications Kokoku Sho 58[1983]-13594 and Kokai Hei 1[1989]-129085 also show problems similar to above explained. For instance, when melt coating pressure-sensitive adhesive composition disclosed in the Japanese Patent Application Kokoku Sho 58[1983]-13594 on a craft paper to prepare a coiled goods of craft paper pressure-sensitive adhesive tape, it is necessary to coat mold-release agent by first laminating polyethylene on opposite plane, that is to say, back plane of pressure-sensitive adhesive agent coated plane of craft paper.

[0010]

This invention was completed based on above-explained circumstance; and its purpose is to offer pressure-sensitive adhesive composition that displays good releasability on given pressure-sensitive adhesive tape coiled goods, and shows good rewinding property, that is to say, extendibility without use of mold-release agent, and maintains good extending force and releasability over long period of time while reducing its pressure-sensitive adhesive force during high speed peeling such as peeling speed of 20 to 30 m/minute during actual application than that of during low speed peeling; and to offer pressure-sensitive adhesive tapes, or sheets, or surface protective film using said pressure-sensitive adhesive composition.

[0011]

[Measures used to solve the subjects]

After conducting vigorous studies to conquer problem points of said prior art, these inventors has found that when pressure-sensitive adhesive composition that contains prescribed amount of block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B (however, in these formulas, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added), prescribed amount of tackifier resin, and prescribed amount of polyolefin is used, pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective films showing good releasability, good rewinding property without use of mold-release agent, good maintenance of peel force over long period of time, and at the same time, reduced pressure-sensitive adhesive force during high speed peeling than that of during low speed peeling.

[0012]

This invention was completed based on above-explained findings. That is to say, the pressure-sensitive adhesive composition of this invention is the pressure-sensitive adhesive composition that contains 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B (however, in these formulas, A shows styrene group polymer block, and B shows butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added), 10 to 200 parts by weight tackifier resin, and 10 to 200 parts by weight polyolefin.

[0013]

According to this invention's pressure-sensitive adhesive composition, it is all right to further contain 0.01 to 5 parts by weight polyethylene imine with induced higher alkyl group. The pressure-sensitive adhesive composition of this invention may further contain 5 to 100 parts by weight liquid rubber.

[0014]

This invention's pressure-sensitive adhesive composition may be used as pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or as pressure-sensitive adhesive layer of surface protective film. Although no particular restrictions are placed on the substrate of pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, for instance, craft paper, cloth, or thermoplastic resin film may be mentioned. When using papers such as craft paper, it is recommended to laminate polyolefin such as polyethylene or polypropylene beforehand on opposite plane to pressure-sensitive adhesive agent coated plane, that is to say, back plane.

[0015]

In addition, as for the substrate of surface protective film used by temporary adhesion on surfaces of synthetic resin board, decorative plywood, or metal sheet to prevent from dust adhesion or damage, films made of polyolefin such as polyethylene or polypropylene, and these mixture may be used. This film may be either undrawn, uniaxially drawn, or multiaxially drawn.

[0016]

Construction components of pressure-sensitive adhesive composition of this invention, and production method of pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective films are explained in detail below.

a) According to the block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B, the one constitutional component that is A that is to say, styrene group copolymer block is recommended to show about 12,000 to 100,000 average molecular weight and at least 20°C glass transition temperature.

[0017]

In addition, as other constitution component B, that is to say butadiene polymer block, isoprene polymer block, or polymer block to these blocks, hydrogen is added, the ones showing about 10,000 to 300,000 average molecular weight and at most -20°C glass transition temperature are recommended.

[0018]

Preferred weight ratio of constitutional component A and constitutional component B is A/B = 5/95 to 50/50, or more preferably, 10/90 to 30/70. Weight ratio of block copolymer shown with general formula A-B-A and block copolymer shown with general formula A-B is A-B-A/A-B = 100/0 to 20/80, or more preferably, 100/0 to 50/50.

[0019]

b) As tackifier resin, resins which are selectively miscible with block copolymer shown with general formula A-B-A and constitutional component B of block copolymer shown with general formula A-B may be used. As such resins, for instance, aliphatic group hydrocarbon resin, terpene resin, cumarone-indene resin, aromatic group hydrocarbon resin, or rosin resin may be suitable used.

[0020]

As for the compounding rate of tackifier resin, it is within a range of 10 to 200 parts by weight based on 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-B or A-B. This is due to when compounding rate of tackifier resin happens to be less than 10 parts by weight, pressure-sensitive adhesive properties are not displayed; and on a contrary, when it happens to exceed 200 parts by weight, cohesive force becomes lost. It is preferable when compounding rate of tackifier resin is 20 to 150 parts by weight, or more preferably, 30 to 100 parts by weight.

[0021]

c) No particular restrictions are placed on polyolefin; and low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, straight chain-form low density polyethylene, ethylene-alpha olefin copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-methyl methacrylate copolymer, ethylene-n butyl acrylate copolymer, (crystalline) polypropylene or these mixtures may be mentioned.

[0022]

It is preferable when this polyolefin shows less low molecular weight portion; or more concretely, it is preferable when low molecular weight portion extracted at boiling point dry distillation by n-pentane is less than 1.0 weight %. When excess of 1.0 weight % low molecular weight portion happens to be present, this low molecular portion ill affects on pressure-sensitive adhesive characteristics in response to temperature change or changes with time to reduce pressure-sensitive adhesive force.

[0023]

Compounding rate of polyolefin is 10 to 200 parts by weight based on 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B. This is due to when compounding rate of polyolefin happens to be less than 10 parts by weight, good rewinding property cannot be attained; and on a contrary, when it happens to exceed 200 parts by weight, pressure-sensitive adhesive properties become lost. Compounding rate of polyolefin is preferably, 15 to 180 parts by weight, or more preferably, 20 to 150 parts by weight based on 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B.

[0024]

d) The polyethylene imine with induced higher alkyl group is the optional additional component that may be contained as needed. Examples of this component are preferable when they show 1,000 to 20,000 average molecular weight; and in addition, it is preferable when higher alkyl group is induced at 0.5 to 1.0 equivalence, or more preferably, 0.7 to 1.0 equivalence to imine group of polyethylene imine. As higher alkyl group, alkyl group with generally more than 12 carbon atoms is recommended; and in particular, octadecyl group is recommended. When inducing higher alkyl group to polyethylene imine, for instance, a method to carry out addition reaction by adding excess higher alkyl isocyanate to polyethylene imine may be used.

[0025]

Compounding rate of polyethylene imine with induced higher alkyl group is 0.01 to 5 parts by weight range based on 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B. This is due to when compounding rate of polyethylene imine happens to be less than 0.01 part by weight, it is not possible to control to promote pressure-sensitive adhesive properties; and on a contrary, when it happens to exceed 5 parts by weight, large amount of this would bleed out to the surface of pressure-sensitive adhesive layer to contaminate adherend. Compounding rate of polyethylene imine with induced higher alkyl group is preferably, 0.1 to 2 parts by weight, or more preferably, 0.2 to 1.2 parts by weight.

[0026]

e) Liquid rubber is an optional additional component that is contained as needed. As liquid rubber, polybutene, polyisobutylene, and (liquid) polyisoprene may be mentioned; and the ones showing about 500 to 50,000 weight average molecular weight are recommended. In addition, it is preferable that does not have functional groups in molecules; and in particular, it is not good when there is double bonding in molecules as it degrades heat resistance.

[0027]

Compounding rate of liquid rubber is 5 to 100 parts by weight range based on 100 parts by weight block copolymer shown with general formula A-B-A or A-B. This is due to that when compounding rate of liquid rubber happens to be less than 5 parts by weight, wetting property cannot be attained; and on a contrary, when it happens to exceed 100 parts by weight, cohesive force becomes lost.

[0028]

f) It is all right to add stabilizers such as antioxidant to this invention's pressure-sensitive adhesive composition as needed; and for instance, "Irganox 1010" (made by Ciba Geigy Co.) that is an antioxidant, and this is effective against thermal degradation.

[0029]

g) Production method of pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective film using this invention's pressure-sensitive adhesive composition is not particularly restricted; and coating method, extrusion laminate method, or coextrusion method may be appropriately used; however, when substrate is made of thermoplastic resin such as polyolefin, coextrusion method is recommended.

[0030]

[Actions]

According to the pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective film using this invention's pressure-sensitive adhesive composition, compared to the case that uses pressure-sensitive adhesive composition with no addition of polyolefin, pressure-sensitive adhesive composition shows rise in stored elasticity at regular temperature to reduce wettability of said composition and substrate, and therefore, adhesive force with back plane of substrate become weak to allow an easy rewinding, that is to say, extendibility of pressure-sensitive adhesive tapes and the like. In addition, pressure-sensitive adhesive force becomes lighter during high speed peeling than that of during low speed peeling.

[0031]

In addition, according to the pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective sheets using this invention's pressure-sensitive adhesive composition, compared to the case with addition of extending oil and low molecular weight polyethylene and the like, wettability of said composition and substrate declines, and rewinding property of pressure-sensitive adhesive tapes and like improves from this standpoint as well.

[0032]

Furthermore, when pressure-sensitive adhesive composition contains polyethylene imine with induced higher alkyl group, this polyethylene imine bleeds out appropriately to the surface of pressure-sensitive adhesive agent to suggest that controls physiochemical affinity with adherend at appropriate rate to prevent from progress of pressure-sensitive adhesive property with time. In addition, this pressure-sensitive adhesive composition also shows good melt extrusion characteristics, and is suited for coextrusion with thermoplastic resin such as polyolefin.

[0033]

In addition, when pressure-sensitive adhesive composition contains liquid rubber, as liquid rubber shows high molecular weight, it does not contaminate adherend surface compared to the case of no addition of extending oil.

[0034]

[Examples]

Examples and comparative examples of this invention are explained in order to further explained this invention; and results of performance tests made on given pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective film are also explained.

[0035]

The term "parts" hereafter shows parts by weight.

EXAMPLE 1

Composition comprising 100 parts of styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Califlex TR-1107" made by Shell Chemical Co.), 100 parts of tackifier resin ("Escorez 4401" made by Tohnex Co.), 80 parts of low density polyethylene ("Milasone 12" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), and 1 part of antioxidant ("Yoshinox 425" made by Yoshitomi Seiyaku K.K.) were thoroughly kneaded at 180°C in nitrogen atmosphere, and this was supplied to a coating machine through gear pump.

[0036]

One plane of craft paper with 90 µm was extrusion laminated with polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to give 16 µm thickness beforehand; and this was used as a substrate, and on its plane opposite to said polyethylene plane, above-explained pressure-sensitive adhesive composition was hot melt coated with a coating machine to give 40 µm thickness to give a pressure-sensitive adhesive tape.

[0037]

EXAMPLE 2

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by using styrene-isoprene-styrene block copolymer ("Califlex TR-1102" made by Shell Chemical Co.) instead of styrene-butadiene-styrene block copolymer.

[0038]

EXAMPLE 3

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-isoprene-styrene block copolymer ("Septon 2063" made by Kuraray K.K.), 100 parts of tackifier resin ("ClearonP-115" made by Yasuhara Yushi Kogyo K.K.), 40 parts of straight-chain form low density polyethylene ("UF 840" made by Mitsubishi Yuka K.K.), and 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.).

[0039]

EXAMPLE 4

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Taftec H 1052" made by Asahi Kasei K.K.), 100 parts of tackifier resin ("Alcon P-100" made by Arakawa Kagaku Kogyo K.K.), 30 parts of low density polyethylene ("Milasone 12" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), and 1 part of antioxidant ("Yoshinox 425" made by Yoshitomi Seiyaku K.K.).

[0040]

EXAMPLE 5

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared by extrusion molding with coextrusion method of composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Taftec H 1052" made by Asahi Kasei Kogyo K.K.), 50 parts of tackifier resin ("Alcon P-100" made by Arakawa Kagaku Kogyo K.K.), 30 parts of low density polyethylene ("Milasone 12" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), and 1 part of antioxidant ("Yoshinox 425" made by Yoshitomi Seiyaku K.K.); and low density polyethylene ("Milasone 12" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set former as 15 μm thickness and latter as 100 μm thickness respectively.

[0041]

EXAMPLE 6

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by adding 1 part of higher alkyl group induced polyethylene imine [octadecyl group is induced at 0.9 equivalence to imine group of polyethylene imine (average molecular weight 2,000)] to the pressure-sensitive adhesive composition of example 1.

[0042]

EXAMPLE 7

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 2 by adding 1 part of polyethylene imine same as that of the example 6 to the pressure-sensitive adhesive composition of the example 2.

[0043]

EXAMPLE 8

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 3 by adding 1 part of polyethylene imine same as that of the example 6 to the pressure-sensitive adhesive composition of the example 3.

[0044]

EXAMPLE 9

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 4 by adding 1 part of polyethylene imine same as that of the example 6 to the pressure-sensitive adhesive composition of the example 4.

[0045]

EXAMPLE 10

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 5 by adding 1 part of polyethylene imine same as that of the example 6 to the pressure-sensitive adhesive composition of the example 5.

[0046]

EXAMPLE 11

A surface protective film was prepared by extrusion molding with two-layer coextrusion method using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 30 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 100 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.); and low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set the former as 8 μm thickness and latter as 50 μm thickness respectively.

[0047]

EXAMPLE 12

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 11 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical co.), 40 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 70 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.).

[0048]

EXAMPLE 13

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 11 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 60 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 20 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.).

[0049]

EXAMPLE 14

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 11 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-isoprene-styrene block copolymer ("Septon 2063" made by Kuraray K.K.), 20 parts of tackifier resin ("Clearon P-125" made by Yasuhara Yushi Kogyo K.K.), 120 parts of low density polyethylene ("Milasone" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of photostabilizer ("LA-63" made by Adeca Argus Co.).

[0050]

EXAMPLE 15

A surface protective film was prepared through extrusion molding by 2-layer coextrusion method using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1652" made by Shell Chemical Co.), 50 parts of tackifier resin ("Escōretz 5300" made by Tohnex Co.), 50 parts of medium density polyethylene ("Neozex 3510 F" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.); and polypropylene ("Noprene FL664" made by Mitsui Toatsu Chemical Co.) to set the thickness of former to 8 µm and the latter to 50 µm respectively.

[0051]

EXAMPLE 16

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 15 by using straight chain-form low density polyethylene ("UF 840" made by Mitsubishi Yuka K.K.) in the place of polypropylene.

[0052]

EXAMPLE 17

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 15 by using high density polyethylene ("HY 430" made by Mitsubishi Yuka K.K.) in the place of polypropylene.

[0053]

EXAMPLE 18

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 15 by using mixture of 100 parts of high density polyethylene ("HY 430" made by Mitsubishi Yuka K.K.) and 100 parts of low density polyethylene ("LK30" made by Mitsubishi Yuka K.K.) in the place of polypropylene.

[0054]

EXAMPLE 19

A surface protective film was prepared through extrusion molding with 2-layer coextrusion using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 50 parts of tackifier resin ("Escoretz 300" made by Tohnex Co.), 100 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 20 parts of polybutene ("Idemitsu Polybutene 300H" made by Idemitsu Petrochemical Co. with 1,500 molecular weight), 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 327" made by Ciba Geigy Co.); and low density polyethylene ("Milasone 12" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set the thickness of former to 10 µm and latter to 50 µm thickness respectively.

[0055]

EXAMPLE 20

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 19 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 40 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 70 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 50 parts of liquid polyisoprene ("Kuraprene LIR-290" made by Kuraray Co. with 25,000 molecular weight), 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 327" made by Ciba Geigy Co.).

[0056]

EXAMPLE 21

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 19 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-isoprene-styrene block copolymer ("Septon 2063" made by Kuraray Co.), 20 parts of tackifier resin ("Clearon P-125" made by Yasuhara Yushi Kogyo K.K.), 120 parts of low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 40 parts of liquid polyisoprene ("Kuraprene LIT-30" made by Kuraray Co. with 29,000 molecular weight), 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 327" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of photostabilizer ("VA-63" made by Adeca Argus Co.).

[0057]

COMPARATIVE EXAMPLE 1

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by using 50 parts of naphthen oil ("Sunsen OIL" made by SUNODO Co.) in the place of low density polyethylene.

[0058]

COMPARATIVE EXAMPLE 2

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 2 by using 50 parts of naphthen oil ("Sunsen OIL" made by SUNOCO Co.) in the place of low density polyethylene.

[0059]

COMPARATIVE EXAMPLE 3

A pressure-sensitive adhesive tape was prepared in the same manner as explained in the example 1 by adding 1 part of polyethylene imine same as that of the example 6 to the pressure-sensitive adhesive composition of comparative example 2.

[0060]

COMPARATIVE EXAMPLE 4

A surface protective film was prepared through extrusion molding with coextrusion method using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G1657" made by Shell Chemical Co.), 20 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 326" made by Ciba Geigy Co.); and low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set the thickness of former to 8 μm and the latter to 50 μm thickness respectively.

[0061]

COMPARATIVE EXAMPLE 5

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the comparative example 4 by setting amount of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.) to 50 parts.

[0062]

COMPARATIVE EXAMPLE 6

A surface protective film was prepared through extrusion molding with coextrusion method using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 20 parts of tackifier resin ("Escoretz 5300" made by Tohnex Co.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 327" made by Ciba Geigy co.); and low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set the thickness of former to 10 μm and latter to 50 μm thickness respectively.

[0063]

COMPARATIVE EXAMPLE 7

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the comparative example 6 by using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-isoprene-styrene block copolymer ("Septon 2062" made by Kuraray K.K.), 30 parts of tackifier resin ("Clearon P-125" made by Yasuhara Yushi Kogyo K.K.), 2 parts of polyethylene imine same as that of the example 6, 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.), and 0.5 part of UV ray absorber ("Chinubin 327" made by Ciba Geigy Co.).

[0064]

PERFORMANCE TESTS

Pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective films prepared through above-explained examples and comparative examples were formed as coiled goods; and each coiled goods was measured for SP pressure-sensitive adhesive force, holding force, and extending power during rewinding in the manner explained below. Results of these measurement are summarized in Table 1.

SP pressure-sensitive adhesive force: A method in accordance with JIS-Z0237-8 (peel speed 300 mm/minute),

Holding force: A method in accordance with JIS-Z0237-11.

Extending power: A method in accordance with JIS-Z-237-10.

[0065]

[Table 1]

1: examples, 2: comparative examples, 3: SP pressure-sensitive adhesive force (g/25 mm), 4: minute, 5: days, 6: holding force (minute), 7: extending power (g/50 mm), 8: immediately after production, 9: not possible peeling

		3 SP 粘着力(g/25mm)				6 保持力 (分)	7 展開力(g/50mm)	
		20℃ 30分 4	40℃ 3日 5	60℃ 7日 5	60℃ 30日 5		8 製造直後	40℃ 30日 5
実施例	1	980	2210	—	—	1440<	—	200
	2	790	2450	—	—	1440<	—	230
	3	920	—	—	—	1440<	—	160
	4	890	—	—	—	1440<	—	120
	5	480	—	—	—	1440<	—	230
	6	900	730	—	—	1440<	—	200
	7	750	640	—	—	1440<	—	230
	8	880	600	—	—	1440<	—	160
	9	840	600	—	—	1440<	—	120
	10	450	310	—	—	1440<	—	230
	11	100	—	70	85	—	20	120
	12	190	—	130	160	—	40	120
	13	280	—	200	250	—	30	120
	14	70	—	40	55	—	20	120
	15	220	—	200	220	—	30	120
	16	250	—	200	230	—	30	120
	17	280	—	220	250	—	30	120
	18	180	—	150	170	—	30	120
	19	160	—	110	100	—	80	150
	20	250	—	220	220	—	120	250
	21	340	—	300	300	—	120	250
比較例	1	1500	2400	—	—	1440<	—	剥離不能 ⁹
	2	2700	2000	—	—	1440<	—	剥離不能 ⁹
	3	1500	1030	—	—	1440<	—	剥離不能 ⁹
	4	200	—	145	150	—	400	剥離不能 ⁹
	5	670	—	510	600	—	670	剥離不能 ⁹
	6	200	—	145	150	—	400	剥離不能 ⁹
	7	570	—	510	500	—	620	剥離不能 ⁹

[0066]

As explained above, it may be judged that the coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective films given through examples 1 through 21 show appropriate extending power without shearing of tapes or films when peeled from coiled goods as well as appropriate level of initial pressure-sensitive adhesive force. To this, comparative examples 4 through 7 were noted to show greater than 10 x of extending power immediately after production than those of examples 11 through 18 to indicate not possible peeling on coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes given through comparative examples 1 through 7 due to too high extending power with elapsed time. In addition, pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective films given through examples 6 through 21 were noted to provide almost perfect prevention against excess progress of pressure-sensitive adhesive properties with time.

[0067]

Then, Examples 11 and 12, and comparative example 4 were subjected to measurement of SP pressure-sensitive adhesive force after curing for 30 days at 30°C, 50 ton/m² under two types of peel speeds including low speed (300 mm/minute) and high speed (30m/minute). Results of such measurement are summarized in Table 2.

[0066]

[Table 2]

	SP pressure-sensitive adhesive force (g/25mm)	
	peel speed 300 mm/minute	peel speed 30 m/minute
example 11	300	90
example 12	400	150
comparative example 4	250	400

[0069]

As explained above, coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective films given through examples 11 and 12 show slightly higher pressure-sensitive adhesive force at low speed, however, it shows appropriate level at high speed; and contrary to this, pressure-sensitive adhesive tape coiled goods given through comparative example 4 show appropriate level at low speed but too high level at high speed.

[0070]

During actual applications, coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes or surface protective films are peeled at high speed (20 to 30 m/minute) from adherences; and therefore, examples show difficult peeling during processing, storage, or transport, and show easy peeling during peeling after application to indicate favorable characteristics as surface protective films.

[0071]

EXAMPLE 22

A surface protective film was prepared by extrusion molding with T die 2-layer coextrusion method using a composition comprising 100 parts of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer ("Krayton G 1657" made by Shell Chemical Co.), 100 parts of tackifier resin ("Alcon P-100" made by Arakawa Kagaku Kogyo K.K.), 80 parts of low density polyethylene (prepared by boiling and rinsing "LK-30" made by Mitsubishi Yuka with n-hexane to remove low molecular portion to set extraction rate against n-pentane to 0.8 weight %), and 1 part of antioxidant ("Irganox 1010" made by Ciba Geigy Co.); and low density polyethylene ("Milasone 16" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.) to set the thickness of former to 20 μm , and other to 60 μm thickness respectively.

[0072]

EXAMPLE 23

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 22 by using styrene-butadiene block copolymer ("Tafprene A" made by Asahi Kasei Kogyo K.K.) in the place of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer.

[0073]

EXAMPLE 24

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 22 by using styrene-isoprene block copolymer ("Califlex TR 1102" made by Asahi Kasei Kogyo K.K.) in the place of hydrogen added styrene-butadiene-styrene block copolymer.

[0074]

EXAMPLE 25

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 22 by using 30 parts of ethylene-alpha olefin copolymer (prepared by boiling and rinsing "Tafmer A-4085" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co. with n-hexane to remove low molecular weight portion to set extraction rate to n-pentane to 0.5 weight %) in the place of low density polyethylene.

[0075]

COMPARATIVE EXAMPLE 8

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 22 by not using polyolefin in its pressure-sensitive adhesive composition.

[0076]

COMPARATIVE EXAMPLE 9

A surface protective film was prepared in the same manner as explained in the example 23 by not using polyolefin in its pressure-sensitive adhesive composition.

[0077]

On the surface protective films given through above-explained examples 22 through 25, and comparative examples 8 and 9, rewinding force (extending power) immediately after they are formed as coiled goods, SP pressure-sensitive adhesive force after leaving undisturbed for 12 hours at regular temperature (23°C) after production, and SP pressure-sensitive adhesive force after leaving undisturbed for 7 days at 40°C after production were measured. Methods of measuring these items were same as those explained in the surface protective films given through said examples 1 through 21, and comparative examples 1 through 7.

[0078]

Results are summarized in Table 3.

[0079]

[Table 3]

	SP pressure-sensitive adhesive force (g/25mm)	extending power (g/50mm)	
	12 hours at 23°C	7 days at 40°C	
example 22	400	390	180
example 23	380	380	230
example 24	350	360	230
example 25	760	740	250
comparative example 8	890	830	impossible peeling
comparative example 9	860	790	"

[0080]

According to above-explained examples 22 through 25, they use polyolefin with less than 1.0 weight % extraction rate of low molecular weight portion to n-pentane; and when polyolefin of which extraction rate of low molecular weight portion to n-pentane happens to exceed 1.0 weight %, for instance, when following surface protective films are used to measure in the same manner as explained above, SP pressure-sensitive adhesive force (g/25 mm) showed (a) 390, (n) 350, (c) 340, and (d) 720 at the point of 23°C for 12 hours; however, they showed extreme decline as (a) 95, (b) 80, (c) 65, Nd (d) 120 after 7 days elapse at 40°C to indicate it is preferable when elusion rate of low molecular weight portion to n-pentane is set to at most 1.0 weight %: (a) a protective film prepared in the same manner as explained in the example 22 by using low density polyethylene not boiled and rinsed with n-pentane (2.1 weight % extraction rate to n-pentane, "LK-30" made by Mitsubishi Yuka K.K.),

(b) a protective film prepared in the same manner as explained in the example 23 by using low dehsity polyethylene not boiled and rinsed with n-pentane (2.1 weight % extraction rate to n-pentane, "LK-30" made by Mitsubishi Yuka K.K.),

(c) a surface protective film prepared in the same manner as explained in the example 24 by using low ? density polyethylene not boiled and rinsed with n-pentane (2.1 weight % extraction rate to n-pentane of "LK-30" made by Mitsubishi Yuka K.K.),

(d) a surface protective film prepared in the same manner as explained in the example 25 by using ethylene-alpha olefin copolymer not boiled and rinsed with n-pentane (1.5 weight % extraction rate to n-pentane of "Tagmer A-4085" made by Mitsui Petrochemical Indust. Co.)

[0081]

[Effects of this invention]

As pressure-sensitive adhesive composition of this invention is constituted in above-explained manner, coiled goods of pressure-sensitive adhesive tapes or sheets, or surface protective films given by using this show god releasability as well as good rewinding property, that is to say extending property without use of mold-release agent in addition to reduced pressure-sensitive adhesive force during high speed peeling than that of during low speed peeling.

[0082]

In addition, the one that contains higher alkyl group induced polyethylene imine shows capability of controlling excess rise of pressure-sensitive adhesive force with time.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194923

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 123/02	J B W	7107-4 J		
B 3 2 B 7/06		7188-4 F		
27/00	M	7717-4 F		
C 0 9 J 7/02	J K E	6770-4 J		
	J L F	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-13949	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成4年(1992)1月29日	(72)発明者	五藤 昌彦 埼玉県蓮田市大字黒浜3535
(31)優先権主張番号	特願平3-10798	(72)発明者	小林 重久 埼玉県加須市大字礼羽411-1
(32)優先日	平3(1991)1月31日	(72)発明者	川端 和裕 東京都世田谷区上祖師谷2-6-16
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-86739		
(32)優先日	平3(1991)4月18日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		
(31)優先権主張番号	特願平3-224150		
(32)優先日	平3(1991)9月4日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着剤組成物及びそれを用いた粘着テープもしくはシート、又は表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】得られた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルム卷重体に於いて良好な再剥離性を發揮し、離型剤を使用することなく良好な巻戻し性即ち展開性を有し、長期にわたって良好な再剥離性を維持し、品質面にも悪影響を及ぼすことのない粘着剤組成物及びそれを用いた粘着テープもしくはシート、又は表面保護フィルムを提供する。

【構成】組成物が、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体(但し、これら式中、Aはステレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する)100重量部と、粘着性付与樹脂10~200重量部と、ポリオレフィン樹脂10~200重量部を含有してなる(この組成物は、更に高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン0.01~5重量部もしくは液状ゴム5~100重量部を含有していてもよい)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体（但し、これらの式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）100重量部と、粘着性付与樹脂10～200重量部と、ポリオレフィン樹脂10～200重量部とを含有してなる粘着剤組成物。

【請求項2】 高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン0.01～5重量部を更に含有してなる請求項1記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 液状ゴム5～100重量部を更に含有してなる請求項1又は2記載の粘着剤組成物。

【請求項4】 ポリオレフィン樹脂が、n-ペンタンにより抽出される低分子量分が1.0重量%未満のポリエチレン又はエチレン- α オレフィン共重合体である請求項1から3のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項5】 基材の片面に請求項1、2、3又は4記載の粘着剤組成物からなる粘着層が形成されている粘着テープもしくはシート。

【請求項6】 ポリオレフィンからなる基材フィルムの片面に請求項1、2、3又は4記載の粘着剤組成物からなる粘着層が形成されている表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粘着剤組成物に関し、更に詳しくは、得られた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムの巻重体に於いて良好な再剥離性を發揮し、剥離剤を使用することなく良好な巻戻し性即ち展開性を有し、長期に亘って良好な剥離力を維持すると共に、高速剥離時に低速剥離時よりも粘着力が軽くなる粘着剤組成物に関する。本発明は又、上記粘着剤組成物を用いてなる粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般式A-B-A（式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）で表されるブロック共重合体は、粘着剤に適した熱可塑性エラストマーであることが知られている（例えばハンドブック・オブ・プレッシャ・センシティブ・アドヘシブ・テクノロジー“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”第2版、1989年参照）。

【0003】 そして、特公昭58-13594号公報には、一般式A-B-A（式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）で表されるブロック共重合

体、粘着性付与樹脂、展開油を所要量含有してなる感圧性熱溶融型粘着剤組成物が開示され、この組成物は耐熱特性に著しく優れ且つ電気特性の良好な粘着剤であると記載されている。

【0004】 又、特開平1-129085号公報には、一般式A-B-A（式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）で表されるブロック共重合体、粘着性付与樹脂、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンからなる粘着剤を用いた表面保護フィルムが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、粘着テープ等の製品形態としては、これらを粘着層を内側にしてコイル状に巻上げた巻重体が一般的である。このような巻重体に於いては、外側基材の粘着層と内側基材の背面とが比較的強い接着力で密着しており、このままで使用に当たり粘着テープを巻重体から巻戻す際に、引剥がするのが困難である。

【0006】 そこで、粘着テープを巻重体から巻戻す際に、粘着剤の内側基材背面への移行やブロッキング、基材の層割れ等を来すことなく、容易に巻戻しが出来るように、通常は基材の背面に所謂離型処理が行われている。この離型処理としては、従来、基材の背面に予め離型剤を塗布する方法がよく行われている。

【0007】 しかし、離型剤の性質として、基材の背面に強固に接着し且つ粘着剤層には適当に離れ易くするという矛盾した特性を持たせることは甚だ困難である。そのため、特殊な離型剤を用いたり、基材の背面に下塗を施したり、或いは基材の背面にコロナ放電処理を施しておく等の対策が必要である。尚、離型剤としては、直鎖アルキル基含有ポリマー（例えばポリビニルエステルアリカルバメート）、シリコーン系ポリマー、パーフロロ系ポリマー等が用いられている。

【0008】 しかしながら、このように離型剤を使用する方法では、材料費が離型剤の分だけ高くつき、又煩雑な離型剤塗布工程が必要であるため、生産費が嵩み、更には得られた粘着テープ巻重体に於いても離型剤が粘着層に移行して粘着力の低下を招くというという品質上の問題があった。

【0009】 特公昭58-13594号公報及び特開平1-129085号公報の粘着剤組成物を用いた粘着テープ巻重体においても、上記の如き問題点を有している。例えば特公昭58-13594号公報の粘着剤組成物をクラフト紙上に溶融塗布してクラフト紙粘着テープ巻重体とする場合には、クラフト紙の粘着剤塗布面の反対面即ち背面に予めポリエチレンをラミネートしてから離型剤を塗布する必要がある。

【0010】 本発明は上記の如き実情に鑑みてなされた

ものであり、その目的は、得られた粘着テープ巻重体に於いて良好な再剥離性を発揮し、離型剤を使用することなく良好な巻戻し性即ち展開性を有し、長期にわたって良好な展開力、再剥離性を維持すると共に、実際の使用時の剥離速度20～30m／分の如き高速剥離時に低速剥離時よりも粘着力が軽くなる粘着剤組成物及び前記粘着剤組成物を用いてなる粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、粘着剤組成物として、所要量の一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体（但し、これらの式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）と、所要量の粘着性付与樹脂と、所要量のポリオレフィンとを含有してなるものを用いることにより、良好な再剥離性を発揮し、離型剤を使用することなく良好な巻戻し性を有し、長期にわたって良好な剥離力を維持すると共に、高速剥離時に低速剥離時よりも粘着力が軽くなる粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムが得られることを見出した。

【0012】本発明は、このような知見に基いて完成するに至ったものである。即ち、本発明による粘着剤組成物は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体（但し、これらの式中、Aはスチレン系重合体ブロック、Bはブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックを夫々意味する）100重量部と、粘着性付与樹脂10～200重量部と、ポリオレフィン10～200重量部とを含有してなる粘着剤組成物である。

【0013】本発明による粘着剤組成物は、更に、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン0.01～5重量部を含有していてもよい。本発明による粘着剤組成物は、更に、液状ゴム5～100重量部を含有していてもよい。

【0014】本発明による粘着剤組成物は、粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムの粘着層として用いられる。粘着テープもしくはシートの基材としては、特に限定されないが、例えばクラフト紙、布、熱可塑性樹脂フィルムがあげられる。クラフト紙等の紙を採用する場合には、粘着剤塗布面の反対面即ち背面に予めポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンをラミネートしておくのが好ましい。

【0015】又、合成樹脂板、化粧合板、金属板等の表面に仮着し、塵の付着や損傷が生じないように使用される表面保護フィルムの基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン及びこれらの混合物からなるフィルムが採用される。このフィルムは、未延伸

であっても、一軸又は多軸に延伸されていてよい。

【0016】以下、本発明による粘着剤組成物の各構成成分及び粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムの製造方法について詳しく説明する。

a) 一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体に於いて、一方の構成成分であるA即ちスチレン系重合体ブロックとしては、平均分子量12,000～100,000程度のもので且つガラス転移温度20℃以上のものが好ましい。

【0017】又、もう一方の構成成分であるB即ちブタジエン重合体ブロック、イソブレン重合体ブロック又はこれらを水素添加して得られる重合体ブロックとしては、平均分子量10,000～300,000程度のもので且つガラス転移温度-20℃以下のものが好ましい。

【0018】構成成分Aと、構成成分Bとの好ましい重量比は、A/B=5/95～50/50、更に好ましくは10/90～30/70である。一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体と一般式A-Bで表されるブロック共重合体との重量比は、A-B-A/A-B=100/0～20/80、更に好ましくは100/0～50/50である。

【0019】b) 粘着性付与樹脂としては、一般式A-B-Aで表されるブロック共重合体及び一般式A-Bで表されるブロック共重合体の構成成分Bに選択的に相溶する樹脂が用いられる。このような樹脂としては、例えば、脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ロジン樹脂等が好適に用いられる。

【0020】粘着性付与樹脂の配合量は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体100重量部に対し、10～200重量部の範囲である。その理由は、粘着性付与樹脂の配合量が10重量部未満では粘着性が発現されず、逆に200重量部を超えると凝集力がなくなるからである。粘着性付与樹脂の配合量は、好ましくは20～150重量部、更に好ましくは30～100重量部である。

【0021】c) ポリオレフィンとしては、特に限定されず、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン- α オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-nブチルアクリレート共重合体、（結晶性）ポリプロピレン又はこれらの混合物があげられる。

【0022】このポリオレフィンは、低分子量分が少ないことが好ましく、具体的には、n-ペンタンによる沸点乾留で抽出される低分子量分が1.0重量%未満であることが好ましい。低分子量分が1.0重量%を超えて存在すると、この低分子量分が温度変化や経時変化に応

じて粘着特性に悪影響を及ぼし、粘着力を低下させるからである。

【0023】ポリオレフィンの配合量は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体100重量部に対し、10～200重量部の範囲である。その理由は、ポリオレフィンの配合量が10重量部未満では良好な巻戻し性が得られず、逆に200重量部を超えると粘着性がなくなるからである。ポリオレフィンの配合量は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体100重量部に対し、好ましくは15～180重量部、更に好ましくは20～150重量部である。

【0024】d) 高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンは、必要に応じて含ませられる任意付加成分である。この成分の例としては、平均分子量1,000～20,000のものが好ましく、又高級アルキル基はポリエチレンイミンのイミン基に対し0.5～1.0当量導入されるのが好ましく、更に好ましくは0.7～1.0当量である。高級アルキル基としては、一般に炭素原子数12以上のアルキル基が好ましく、特にオクタデシル基が好適である。ポリエチレンイミンに高級アルキル基を導入するには、例えば、ポリエチレンイミンに過剰の高級アルキルイソシアネートを加え、付加反応を行う方法が採られる。

【0025】高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンの配合量は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体100重量部に対し、0.01～5重量部の範囲である。その理由は、ポリエチレンイミンの配合量が0.01重量部未満では経時に伴う粘着性の昂進を抑制することが出来ず、逆に5重量部を超えるとこれが粘着層の表面に多量にブリードアウトして被着体が汚染されるからである。高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンの配合量は、好ましくは0.1～2重量部、更に好ましくは0.2～1.2重量部である。

【0026】e) 液状ゴムは、必要に応じて含ませられる任意付加成分である。液状ゴムとしては、ポリブテン、ポリイソブチレン、(液状)ポリイソブレンがあげられ、重量平均分子量が500～50,000程度のものが好ましい。又、その分子中に官能基を持たないものが好ましく、特に、分子中に二重結合があると、耐熱性が劣るので好ましくない。

【0027】液状ゴムの配合量は、一般式A-B-AもしくはA-Bで表されるブロック共重合体100重量部に対し、5～100重量部の範囲である。その理由は、液状ゴムの配合量が5重量部未満では濡れ性が得られず、逆に100重量部を超えると凝集力をなくしてしまうからである。

【0028】f) 本発明による粘着剤組成物には、必要に応じて酸化防止剤等の安定剤を添加してもよく、例え

ば酸化防止剤である「イルガノクス1010」(チバ・ガイギー社製)が熱劣化に対して効果がある。

【0029】g) 本発明の粘着剤組成物を用いた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムの製造方法は特に限定されず、塗工法、押出ラミネート法、共押出法が適宜採用されるが、基材がポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂からなる場合には、共押出法によるのが好ましい。

【0030】

【作用】本発明による粘着剤組成物を用いた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムでは、ポリオレフィンを添加しない粘着剤組成物を用いた場合に比べて、粘着剤組成物の常温での貯蔵弾性率が上昇し、該組成物と基材との濡れ性が低下するので、基材の背面との接着力が弱くなり、粘着テープ等の巻戻し即ち展開が容易となる。又、高速剥離時に低速剥離時よりも粘着力が軽くなる。

【0031】又、本発明による粘着剤組成物を用いた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムでは、展開油、低分子量ポリエチレン等が添加されている場合と比べて、該組成物と基材との濡れ性が低下するので、この点でも粘着テープ等の巻戻し性が向上する。

【0032】更に、粘着剤組成物が高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンを含む場合には、このポリエチレンイミンが粘着剤の表面に適度にブリードアウトし、被着体との物理化学的な親和力を適度に抑え、これが経時に伴う粘着性の昂進を防止するものと考えられる。又、この粘着剤組成物は溶融押出特性もよく、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂と共押出するのに適している。

【0033】更に又、粘着剤組成物が液状ゴムを含む場合には、液状ゴムが高分子量であるので、展開油が添加されている場合と比べて、被着材表面を汚染することがない。

【0034】

【実施例】次に本発明を具体的に説明するために、本発明の実施例及びこれとの比較を示すための比較例をあげ、更に得られた粘着テープもしくは表面保護フィルムについての性能試験の結果を示す。

【0035】以下、部とあるのは重量部を意味する。

実施例1

ステレン-1-タジエンースチレンブロック共重合体(シェル化学社製「カリフレックスTR-1107」)100部、粘着性付与樹脂(トーネックス社製「エスコレツツ4401」)100部、低密度ポリエチレン(三井石油化学工業社製「ミラソン12」)80部、酸化防止剤(吉富製薬社製「ヨシノックス425」)1部からなる組成物を、180℃で窒素雰囲気下によく混和しギアポンプで塗工機へ供給した。

【0036】予め厚み90μmのクラフト紙の片面にボ

リエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）を厚み16μmとなるように押出ラミネートした基材の該ポリエチレン面と反対側の面に、上記粘着剤組成物を塗工機で厚み40μmとなるように加熱溶融塗布して、粘着テープを得た。

【0037】実施例2

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体に代えて、スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体（シェル化学社製「カリフレックスTR-1102」）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0038】実施例3

スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体の水素添加物（クラレ社製「セプトン2063」）100部、粘着性付与樹脂（安原油脂工業社製「クリアロンP-115」）100部、直鎖状低密度ポリエチレン（三井油化社製「UF840」）40部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部からなる組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0039】実施例4

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（旭化成工業社製「タフテックH1052」）100部、粘着性付与樹脂（荒川化学工業社製「アルコンP-100」）100部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン12」）30部、酸化防止剤（吉富製薬社製「ヨシノックス425」）1部からなる組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0040】実施例5

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（旭化成工業社製「タフテックH1052」）100部、粘着性付与樹脂（荒川化学工業社製「アルコンP-100」）50部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン12」）30部、酸化防止剤（吉富製薬社製「ヨシノックス425」）1部からなる組成物と、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン12」）とを、前者を厚み15μm、後者を厚み100μmとなるようにして共押出法により押出成形して粘着テープを得た。

【0041】実施例6

実施例1の粘着剤組成物に、更に高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミン〔オクタデシル基がポリエチレンイミン（平均分子量2,000）のイミン基に0.9当量導入されている〕1部を添加したこと以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0042】実施例7

実施例2の粘着剤組成物に、更に実施例6と同一のポリエチレンイミン1部を添加したこと以外は実施例2と同様にして、粘着テープを得た。

【0043】実施例8

実施例3の粘着剤組成物に、更に実施例6と同一のポリエチレンイミン1部を添加したこと以外は実施例3と同様にして、粘着テープを得た。

【0044】実施例9

実施例4の粘着剤組成物に、更に実施例6と同一のポリエチレンイミン1部を添加したこと以外は実施例4と同様にして、粘着テープを得た。

【0045】実施例10

実施例5の粘着剤組成物に、更に実施例6と同一のポリエチレンイミン1部を添加したこと以外は実施例5と同様にして、粘着テープを得た。

【0046】実施例11

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）30部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）100部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部からなる組成物と、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）とを、前者を厚み8μm、後者を厚み50μmとなるようにして2層共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0047】実施例12

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）40部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）70部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は実施例1と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0048】実施例13

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）60部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）20部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は実施例11と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0049】実施例14

スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体の水素添加物（クラレ社製「セプトン2063」）100

部、粘着性付与樹脂（安原油脂工業社製「クリアロンP-125」）20部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）120部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部、光安定剤（アデカアーガス社製「LA-63」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は実施例11と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0050】実施例15

ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1652」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）50部、中密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ネオゼクス3510F」）50部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部からなる組成物と、ポリプロピレン（三井東圧化学社製「ノープレンFL664」）とを、前者を厚み8μm、後者を厚み50μmとなるようにして2層共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0051】実施例16

ポリプロピレンに代えて、直鎖状低密度ポリエチレン（三菱油化社製（「UF840」）を使用したこと以外は実施例15と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0052】実施例17

ポリプロピレンに代えて、高密度ポリエチレン（三菱油化社製（「HY430」）を使用したこと以外は実施例15と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0053】実施例18

ポリプロピレンに代えて、高密度ポリエチレン（三菱油化社製（「HY430」）100部と低密度ポリエチレン（三菱油化社製（「LK30」）100部との混合物を使用したこと以外は実施例15と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0054】実施例19

ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）50部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）100部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、ポリブテン（出光石油化学社製「出光ポリブテン300H」分子量1,500）20部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン327」）0.5部からなる組成物と、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン12」）とを、前者を厚み10μm、後者を厚み5

0μmとなるようにして2層共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0055】実施例20

ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）40部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）70部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、液状ポリイソブレン（クラレ社製「クラプレンLIR-290」分子量2,500,000）50部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン327」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は実施例19と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0056】実施例21

ステレンーアソブレンースチレンブロック共重合体の水素添加物（クラレ社製「セブトン2063」）100部、粘着性付与樹脂（安原油脂工業社製「クリアロンP-125」）20部、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）120部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、液状ポリイソブレン（クラレ社製「クラプレンLIR-30」分子量29,000）40部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン327」）0.5部、光安定剤（アデカアーガス社製「LA-63」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は実施例19と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0057】比較例1

低密度ポリエチレンに代えて、ナフテンオイル（SUNOCO社製「サンセンオイル」）50部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0058】比較例2

低密度ポリエチレンに代えて、ナフテンオイル（SUNOCO社製「サンセンオイル」）50部を使用したこと以外は実施例2と同様にして、粘着テープを得た。

【0059】比較例3

比較例2の粘着剤組成物に、更に実施例6と同一のポリエチレンイミン1部を添加したこと以外は以外は実施例1と同様にして、粘着テープを得た。

【0060】比較例4

ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレット5300」）20部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン326」）0.5部からなる組成物と、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン12」）とを、前者を厚み10μm、後者を厚み5

ラソン16」と、前者を厚み8μm、後者を厚み50μmとなるようにして共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0061】比較例5

粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレツ5300」）を50部としたこと以外は比較例4と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0062】比較例6

ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物（シェル化学社製「クレイトンG1657」）100部、粘着性付与樹脂（トーネックス社製「エスコレツ5300」）20部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン327」）0.5部からなる組成物と、低密度ポリエチレン（三井石油化学工業社製「ミラソン16」）とを、前者を厚み10μm、後者を厚み50μmとなるようにして共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0063】比較例7

ステレンーアソブレンースチレンブロック共重合体の水素添加物（クラレ社製「セブトン2063」）100部、粘着性付与樹脂（安原油脂工業社製「クリアロンP-125」）30部、実施例6と同一のポリエチレンイミン2部、酸化防止剤（チバ・ガイギー社製「イルガノクス1010」）1部、紫外線吸収剤（チバ・ガイギー社製「チヌビン327」）0.5部からなる組成物を使用したこと以外は比較例6と同様にして、表面保護フィルムを得た。

【0064】性能試験

上記実施例及び比較例に於いて得られた粘着テープもしくは表面保護フィルムを巻重体とし、各巻重体について下記の方法でS P粘着力、保持力、巻戻し時の展開力を測定した。この測定結果を表1にまとめて示す。

S P粘着力：J I S - Z 0 2 3 7 - 8に準ずる方法（剥離速度300mm/分）

保持力：J I S - Z 0 2 3 7 - 1 1に準ずる方法、
展開力：J I S - Z 0 2 3 7 - 1 0に準ずる方法、

【0065】

【表1】

		S P 粘着力 (g/25mm)				保持力 (分)	展開力 (g/50mm)	
		20℃ 30分	40℃ 3日	60℃ 7日	60℃ 30日		製造直後	40℃ 30日
実 施 例	1	980	2210	—	—	1440<	—	200
	2	790	2450	—	—	1440<	—	230
	3	920	—	—	—	1440<	—	160
	4	890	—	—	—	1440<	—	120
	5	480	—	—	—	1440<	—	230
	6	900	730	—	—	1440<	—	200
	7	750	640	—	—	1440<	—	230
	8	880	600	—	—	1440<	—	160
	9	840	600	—	—	1440<	—	120
	10	450	310	—	—	1440<	—	230
比 較 例	11	100	—	70	85	—	20	120
	12	190	—	130	160	—	40	120
	13	280	—	200	250	—	30	120
	14	70	—	40	55	—	20	120
	15	220	—	200	220	—	30	120
	16	250	—	200	230	—	30	120
	17	280	—	220	250	—	30	120
	18	180	—	150	170	—	30	120
	19	160	—	110	100	—	80	150
	20	250	—	220	220	—	120	250
	21	340	—	300	300	—	120	250
	1	1500	2400	—	—	1440<	—	剥離不能
	2	2700	2000	—	—	1440<	—	剥離不能
	3	1500	1030	—	—	1440<	—	剥離不能
	4	200	—	145	150	—	400	剥離不能
	5	670	—	510	600	—	670	剥離不能
	6	200	—	145	150	—	400	剥離不能
	7	570	—	510	500	—	620	剥離不能

【0066】上記の通り、実施例1～21で得られた粘着テープ又は表面保護フィルム巻重体では、巻重体から引剥がす際にテープもしくはフィルムが破断することがなく適度の展開力を示すこと及び適度の初期粘着力を有することが判る。これに対し、比較例4～7では、製造直後の展開力も実施例11～18の10倍以上あることが判り、比較例1～7で得られた粘着テープ巻重体で

は、経時後では展開力が過ぎて剥離出来ない。又、実施例6～21で得られた粘着テープ又は表面保護フィルムでは、経時に伴う過度の粘着性の昂進が略完全に防止されていることが判る。

【0067】次に、実施例11、12及び比較例4について、30℃、50ton/m²の加圧下で30日養生後のS P 粘着力を、低速(300mm/分)と高速(3

0 m/分) の 2 種類の剥離速度について測定した。その測定結果を表 2 にまとめて示す。

【0068】
【表2】

	S P 粘着力 (g/25mm)	
	剥離速度 300 mm/分	剥離速度 30 m/分
実施例 1 1	300	90
〃 1 2	400	150
比較例 4	250	400

【0069】上記の通り、実施例 1 1 及び 1 2 で得られた粘着テープ又は表面保護フィルム巻重体では、低速での粘着力はやや高めとなっているが、高速では適度なものとなっているのに対し、比較例 4 で得られた粘着テープ巻重体では、逆に低速では適度であるが、高速では高くなってしまうことが判る。

【0070】実際の使用時に於いては、粘着テープ又は表面保護フィルム巻重体は、被着体から高速 (20~30 m/分) で剥離されるので、実施例は、加工、貯蔵、輸送時には剥がれ難く、使用後の剥離時には引剥がし易いという表面保護フィルムとして望ましい特性を示す。

【0071】実施例 2 2

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物 (シェル化学社製「クレイトン G 1657」) 100 部、粘着性付与樹脂 (荒川化学工業社製「アルコン P-100」) 100 部、低密度ポリエチレン (三菱油化社製「LK-30」) を n-ヘキサンで沸騰洗浄して低分子量分を除去し、n-ペンタンに対する抽出量を 0.8 重量%としたもの) 80 部、酸化防止剤 (チバ・ガイギー社製「イルガノクス 1010」) 1 部からなる組成物と、低密度ポリエチレン (三井石油化学工業社製「ミラソン 16」) とを、前者を厚み 20 μm、後者を厚み 60 μm となるようにして T ダイ 2 層共押出法により押出成形して表面保護フィルムを得た。

【0072】実施例 2 3

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物の代わりにスチレンーブタジエンブロック共重合体 (旭化成工業社製「タフプレン A」) を使用した以外は実施例 2 2 と同様にして表面保護フィルムを得た。

【0073】実施例 2 4

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体の水素添加物の代わりにスチレンーイソブレンブロック共重合体 (旭化成工業社製「カリフレックス TR 1102」) を使用した以外は実施例 2 2 と同様にして表面保護フィルムを得た。

【0074】実施例 2 5

低密度ポリエチレンの代わりに、エチレン-αオレフィン共重合体 (三井石油化学工業社製「タフマー A-4085」) を n-ヘキサンで沸騰洗浄して低分子量分を除去し、n-ペンタンに対する抽出量を 0.5 重量%としたもの) 30 部を使用した以外は実施例 2 2 と同様にして表面保護フィルムを得た。

【0075】比較例 8

粘着剤組成物にポリオレフィンを使用しない以外は実施例 2 2 と同様にして表面保護フィルムを得た。

【0076】比較例 9

粘着剤組成物にポリオレフィンを使用しない以外は実施例 2 3 と同様にして表面保護フィルムを得た。

【0077】上記実施例 2 2 ~ 2 5 及び比較例 8 ~ 9 において得られた表面保護フィルムについて、巻重体とした直後の巻戻し力 (展開力)、製造後常温 (23°C) にて 12 時間放置した後の S P 粘着力、及び製造後 40°C、7 日間放置した後の S P 粘着力を測定したを測定した。なお、これらの測定方法については、前記実施例 1 ~ 2 1、比較例 1 ~ 7 により得られた表面保護フィルムについての測定方法と同様な方法に依るものである。

【0078】これらの結果をまとめて表 3 に示す。

【0079】

【表3】

	S P 粘着力 (g/25mm)		展開力 (g/50mm)
	23°C 12時間	40°C 7日	
実施例 22	400	390	180
実施例 23	380	380	230
実施例 24	350	360	230
実施例 25	760	740	250
比較例 8	890	830	剥離不能
比較例 9	860	790	剥離不能

【0080】なお、上記実施例22～25は、n-ペンタンに対する低分子量分の抽出量が1.0重量%未満のポリオレフィンを使用するものであるが、n-ペンタンに対する低分子量分の抽出量が1.0重量%を超えるポリオレフィンを使用する場合には、例えば、(a) n-ペンタンで沸騰洗浄しない低密度ポリエチレン（三菱油化社製「LK-30」、n-ペンタンに対する抽出量2.1重量%）を使用した以外は実施例22と同様にして得られた表面保護フィルム、(b) n-ペンタンで沸騰洗浄しない低密度ポリエチレン（三菱油化社製「LK-30」、n-ペンタンに対する抽出量2.1重量%）を使用した以外は実施例23と同様にして得られた表面保護フィルム、(c) n-ペンタンで沸騰洗浄しない低密度ポリエチレン（三菱油化社製「LK-30」、n-ペンタンに対する抽出量2.1重量%）を使用した以外は実施例24と同様にして得られた表面保護フィルム、(d) n-ペンタンで沸騰洗浄しないエチレン- α オレフィン共重合体（三井石油化学工業社製「タフマーA-4085」、n-ペンタンに対する溶出量1.5重量%）を使用した以外は実施例25と同様にして得られた

表面保護フィルムについて、上記と同様の測定をすると、S P 粘着力 (g/25mm) は、23°C 12時間の時点では、それぞれ、(a) 390、(b) 350、(c) 340、(d) 720であったが、40°Cで7日経過すると、それぞれ、(a) 95、(b) 80、(c) 65、(d) 120と極端に低下し、n-ペンタンに対する低分子量分の溶出量が1.0重量%以下であるのが好ましいことが判る。

【0081】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、以上のとおり構成されているので、これを用いて得られた粘着テープもしくはシート又は表面保護フィルムの巻重体は、良好な再剥離性を發揮し、離型剤を使用することなく良好な巻戻し性即ち展開性を有し、長期にわたって良好な展開力、再剥離性を維持すると共に、高速剥離時に低速剥離時よりも粘着力が軽くなる。

【0082】又、高級アルキル基の導入されたポリエチレンイミンを含有するものは、経時に伴い粘着力が過度に上昇するのを抑制することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 09 J 153/02 J D J 7142-4 J

(31) 優先権主張番号 特願平3-302060

(32) 優先日 平3(1991)11月18日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)